

금속재료의 전기화학적 갈바닉 부식에 미치는 GECM의 영향

유영란·손영일^{1,†}·심규태·권용혁·김영식

국립안동대학교 신소재공학부 청정소재기술연구센터, 760-749 경북 안동시 송천동 388번지

¹국방과학연구소, 305-600 대전 유성우체국 사서함 35-16 1본부 6부

Influence of Graphite Epoxy Composite Material on the Electrochemical Galvanic Corrosion of Metals

Y. R. Yoo, Y. I. Son^{1,†}, G. T. Shim, Y. H. Kwon, and Y. S. Kim

The Center of Green Materials Technology, School of Advanced Materials Engineering,
Andong National University, 388 Songcheon, Andong, 760-749, Korea

¹Agency For Defense Development, The 1st R&D Institute-6, Yuseong P.O Box 35-16, Daejeon, 305-600, Korea

Non metallic composite materials, for example, GECM(graphite epoxy composite material) show high specific strength because of low density. These kinds of non metallic composite materials improved the structural effectiveness and operation economics. However, if these materials contacted several metals, corrosion can be arisen since non metallic composite materials have electrical conductivity. This paper dealt with galvanic corrosion between graphite epoxy composite material and several metals. Base on the electrochemical galvanic corrosion test between GECM and metals, corrosion current of carbon steel and aluminium increased with time but corrosion current of stainless steels and titanium decreased and galvanic potential increased. This behavior shows the galvanic corrosion depends upon the presence of passive film. Also, galvanic effect of GECM coupled with ferrous alloys and non-ferrous alloys was lower than that of 100% graphite, which is attributed to lower exposed area of graphite fiber in the GECM than apparent area of the GECM specimen used for the calculation of galvanic current in this work.

Keywords : galvanic corrosion, GECM, graphite, anodic polarization behavior

1. 서 론

두 이종 전도체가 용액 속에 담구어지게 되면 전위차가 존재하게 되고 따라서 이들 사이에 전자의 이동이 일어나게 된다. 그리하여 일반적으로 귀전위를 가진 전도체는 음극(cathode)이 되어 부식 속도가 감소되는 반면, 활성전위를 가진 전도체는 양극(anode)이 되어 부식 속도가 촉진된다. 이러한 형태의 부식을 갈바닉 부식 또는 이종금속접촉부식이라 한다.^{1)~7)} 두 이종 전도체 사이의 가역전위차이는 갈바닉 부식의 기전력이 되며 부식 경향을 예측하는 기준이 된다. 각 금속이온농도가 단위활동도인 용액에서의 그 금속의 가역전위가 측정되고 이를 기전력계열이라 부른다.

그러나 둘 혹은 그 이상의 원소를 포함하는 합금에 대해서는 가역전위를 측정하는 것이 불가능하며, 실제 부식 문제에서 금속들이 그들의 이온과 평형을 유지하면서 갈바닉 쌍을 이루기는 대단히 힘들다. 따라서 실제 전해액에서 실험적으로 결정된 갈바닉계열이 훨씬 유용하며 갈바닉계열에서는

금속 및 합금들의 전위가 표시되지 않고 그들의 상대적인 위치만을 표시한다. 일반적으로 갈바닉계열에서의 금속 및 합금의 위치는 그 금속원소의 기전력계열에서의 위치와 대체로 일치하며 부동태 상태가 갈바닉부식 거동에 영향을 미친다.

이러한 갈바닉부식의 위험도를 예측하는데 있어서 갈바닉계열에서의 상대적인 위치에만 의존하는 것은 옳지 못하다. 즉, 갈바닉계열에서 두 이종금속이 서로 멀리 떨어져 있다고 해서 갈바닉부식의 위험도가 크다고 확신하는 것은 커다란 오류를 범할 우려가 있다는 것이다. 따라서 갈바닉계열은 갈바닉부식에 대한 일반적인 경향의 지침으로서 유용하기는 하지만, 이종금속이 실제로 쌍을 이루었을 때의 갈바닉 부식에 대한 속도를 정확하게 알려주지는 못한다. 갈바닉부식의 크기는 이종금속의 전위 차이뿐만 아니라 각 금속의 교환전류밀도 및 타겟기울기 같은 속도론적인 인자, 양극과 음극의 면적비 등에도 의존하기 때문이다. 이처럼 갈바닉 쌍에서 환원 및 산화반응이 더욱 복잡한 상호작용을 하기 때문에 여러 인자 중의 하나 만에 의해서 갈바닉부식의 속도를 예측하는 것보다는 갈바닉부식전류를 직접 측정하는 것

[†] Corresponding author: yikim@andong.ac.kr

이 훨씬 중요하다.

비금속복합재료는 기존의 금속재료들보다 강도와 강성이 높고 낮은 비중으로 높은 비강도와 비강성, 내부식성을 가진다.⁸⁾ 비금속복합재료는 1960년대부터 민수용뿐만 아니라 항공우주용 1, 2차 구조물에 다양하게 적용되고 있다.⁹⁾⁻¹¹⁾ 이러한 비금속복합재료는 항공기의 금속재료를 대체하여 사용됨으로써 항공기의 구조적 효율성과 가동 경제성을 크게 향상시켰다. 복합재료로 만들어진 항공 부품이 금속재료와 연결되게 되고 부식환경에 노출됨에 따라 갈바닉부식 문제가 대두되게 된다.¹²⁾⁻¹⁵⁾ 항공기 관련으로 갈바닉 부식의 관점에서 갈바닉쌍으로 연결되는 금속재료, 면적효과(음극/양극 면적비), 재료의 표면상태, 분위기의 부식강도 및 온도 등 여러 가지의 인자들이 고려되어야 한다.

본 연구에서 사용된 비금속복합재료는 graphite와 GECM (graphite epoxy composite materials로 epoxy 기지 중에 탄소섬유로 만들어진 재료)이다. 다양한 금속재료가 가지는 부식특성과 함께 두 가지 비금속복합재료와 갈바닉 쌍을 이룰 때 발생하는 갈바닉 부식 현상을 분위기의 부식강도 측면에서 갈바닉 부식 특성을 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1 시편준비

2.1.1 GECM(Graphite Epoxy Composite Materials)

본 실험에 사용된 전도성 비금속복합재료는 크게 3종류로 나눌 수 있다.; 100% Graphite rod, Cross packed GECM, Uni-directional GECM이다. Cross packed GECM과 Uni-directional GECM의 노출되는 흑연의 면적을 계산하기 어려우므로 본 실험에서는 시편을 SiC 연마지로 연마하여 흑연 노출면적은 시편의 겉보기 면적으로 대신하였다.

2.1.2 갈바닉쌍에 사용된 금속 시편

철계 시편 : Type 304(as-received), Type 316(as-received), 페라이트계 초내식성 스테인리스강 X4(1125 °C-5 min 소둔제), 탄소강(C-S, as-received)을 사용하였다. 갈바닉 부식 시험 시, 시편의 노출 표면적을 조절하기 위하여 1.5×1.5 cm의 판상의 시편을 피복동선을 시편 한쪽에 경납을 이용하여 연결한 뒤 시편을 호마이카로 고정시켰다. 시편 표면을 SiC paper #600까지 연마한 후 갈바닉 쌍의 면적비율에 해당하는 면적을 남기고 에폭시 수지로 덮었다. 초음파 세척 후 데시케이터에 보관하였다.

비철계 시편 : 알루미늄(A1050), Ti(grade 2), Pure Zr 그리고 Zircaloy-4이다. 갈바닉 부식 시험 시, 시편의 노출 표면적을 조절하기 위하여, 너비가 5 mm 정도의 얇은 판상의 시편으로 준비하고 SiC paper #600까지 연마한 후 초음파 세척하여 데시케이터에 보관하였다.

2.2 분극 시험

포텐시오스타트(Gamry DC105)를 이용하였으며, 사용한 상대전극은 고밀도 흑연봉을, 기준전극은 포화감홍전극(SCE)이었다. 실험 시작 30분전부터 100 cc/min의 속도로 공기를 주입하여 시험이 끝날 때까지 같은 속도로 주입하였다. 전위의 주사 속도는 1 mV/sec로 하였다. 시험용액은 상온의 1% NaCl과 3.5% NaCl을 사용하였다.

2.3 갈바닉 부식 시험

Zero-resistance ammeter가 내장된 포텐시오스타트(Gamry DC105)를 이용하여 3종류의 GECM과 여러 금속 시편을 갈바닉쌍으로 조합하여 갈바닉 부식 시험을 행하였다. 음극에는 GECM을, 양극에는 금속 시편을 사용하여 면적의 비를 1:1로 하였다. 시험용액은 상온의 1% NaCl과 3.5% NaCl 수용액을 사용하였다. 실험 시작 30분전부터 시험이 끝날 때까지 100 cc/min의 속도로 공기를 주입하였으며, 기준전극은 포화감홍전극(SCE)을 사용하여 갈바닉 전류와 전위를 함께 측정하였다. 실험 후 표면부식상태를 광학현미경을 통하여 관찰하였다.

2.4 광학현미경

부식시험 후 시편의 표면 상태를 관찰하기 위하여 광학현미경을 이용하였다.

3. 연구 결과

3.1 비금속복합재료와 금속 시편의 분극거동

갈바닉부식은 전기적으로 연결된 두 이종 전도체가 부식 환경에 노출되었을 때 두 전도체의 전위차에 의하여 발생된다.¹⁾⁻⁸⁾ 갈바닉부식의 경향을 예측하기 위하여 상온의 호기성 1% NaCl 수용액에서의 분극 경향을 살펴보았으며, 그림 1에 나타내었다. (a)는 철계 재료의 분극 거동을 나타낸 분극곡선으로서, Type 304의 경우 부식전위가 약 -177 mV(SCE) 정도이며, 부식전류밀도가 약 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다 (부식전류밀도는 타펠외삽법으로 구하였다). 부동태전류밀도가 $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{ A}/\text{cm}^2$ 정도로서 상당히 안정된 부동태를 형성시키나 약 +120 mV(SCE) 정도에서 공식이 일어남을 알 수 있다. Type 316의 경우에는 부식전위가 Type 304보다 약 200 mV 정도 높은 +10 mV(SCE)이나, 전위가 증가함에 따라 공식이 발생한 전위는 약 +301 mV(SCE)이며 전류밀도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 그리고 부식전류밀도는 0.19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 Type 304보다 약간 작게 나타났다. 두 재료 모두 실험 후 표면에는 공식이 일어났음을 육안으로 확인할 수 있었다.

Type 304와 Type 316보다 내식성이 더 좋은 재료인 페라이트계 초내식성 스테인리스강 X4의 분극 거동을 살펴

보면, 부식전위는 -96 mV(SCE) 로서 앞의 두 재료 사이의 값을 가진다. 그러나 부식전류밀도는 약 $0.066 \mu\text{A/cm}^2$ 정도의 값으로 Type 304와 Type 316에 비해 작은 값을 가진다. 10^{-6} A/cm^2 정도에서 부동태 형성하며 산소발생전위 이상에서 전류밀도가 급격히 증가하나 실험 후 표면에서 공식의 흔적을 발견할 수 없었다.

탄소강의 경우 부식전위가 -402 mV(SCE) 로 상당히 낮은 뿐만 아니라 부동태를 형성시키지 못하고 전류밀도가 급격히 증가하였으며, 실험 후 표면에서 심한 부식이 발생됨을 확인하였다.

그림 1(b)는 비철계 금속에 대하여 상온 호기성의 1% NaCl 용액에서의 분극 거동을 나타낸 그래프이다. Al은 탄소강과 그 분극 거동은 비슷하나 부식전위가 300 mV정도

낮은 -708 mV(SCE) 이다. 실험 후 시편의 표면은 여러 개의 공식이 일어났다.

Ti는 -157 mV(SCE) 의 부식전위를 가지며 부식전류밀도가 $0.39 \mu\text{A/cm}^2$ 로 나타났다. 부식전위 이상의 전위에서 전위의 증가에 따른 전류밀도는 Ti의 표면층에 산화물(TiO_2)의 형성으로 전자가 소비됨으로 인해 증가하며 이때 형성된 산화물은 전도성이 낮고 내식성이 우수하므로 10^{-5} A/cm^2 부근에서 안정된 부동태 영역을 나타낸다. 앞의 페라이트계 초내식성 스테인리스강인 X4에서 나타난 산소발생에 의한 전류밀도의 증가현상은 나타나지 않았는데, 이는 전위의 상승에 따라 Ti표면에 산화물이 계속해서 생성되기 때문으로 생각된다.

Pure Zr과 Zircaloy-4의 경우 부식전위는 각각 -472 mV(SCE) 와 -447 mV(SCE) 로 비슷한 값을 가지며 분극 거동 또한 비슷한 경향을 가진다. $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 사이의 전류밀도에서 안정된 부동태를 형성시키지만 두 재료 모두 약 $+300 \text{ mV(SCE)}$ 와 $+200 \text{ mV(SCE)}$ 부근에서 공식이 발생되어 급격한 전류밀도의 증가를 보이고 있다. 실험 후 표면 또한 공식의 흔적이 남아있었다. Pure Zr과 Zircaloy-4의 부식전류밀도는 각각 $0.061 \mu\text{A/cm}^2$, $0.047 \mu\text{A/cm}^2$ 정도로서 매우 작은 값을 나타내었다.

이상의 실험으로부터 얻은 호기성의 1% NaCl 수용액에서의 부식전위 순서를 다시 살펴보면 Type 316이 가장 높고 그 다음으로 $X4 > Ti > \text{Type 304} > \text{탄소강} > \text{Zircaloy-4} > \text{Pure Zr} > \text{Al}$ 순으로 낮아지고 있다. 부식전위, 부동태전류밀도, 공식전위 등의 관점에서 종합적으로 고찰할 때 공식이 발생하지 않은 X4와 Ti가 내식성이 가장 높게 평가되었으며, Type 316과 Type 304도 비교적 내식성이 우수한 재료이다. 단순히 부식전위의 관점에서 보면, 탄소강의 전위가 Pure Zr과 Zircaloy-4의 부식전위보다 더 높다. 그러나 양극분극에 의해서 탄소강은 급격히 부식이 진행되지만 Pure Zr과 Zircaloy-4의 경우 안정한 부동태를 이루며 높은 전위에서 공식이 발생하고 있어 종합적으로 판단해볼 때 탄소강보다 내식성이 월등히 우수한 재료라 할 수 있다. 그러나 갈바닉부식은 기본적으로 이종재료간의 전위차에 의해서 야기되므로 갈바닉부식에서의 저항성은 갈바닉부식 시험을 통하여 평가해야 할 것이다.

갈바닉부식은 분위기의 부식강도에 영향을 받는다. 본 연구에서는 분위기의 부식강도의 영향을 살펴보기 위하여 NaCl의 농도를 증가시켜 GEKM 및 각각의 금속재료가 가지는 부식특성 및 전위를 측정하였다. 그림 2는 상온 호기성의 3.5% NaCl 수용액에서의 분극 거동을 나타낸 그래프로서 (a)는 철계 재료의 분극 거동을, (b)는 비철계 시편의 분극 거동을 보여주고 있다. Type 304의 경우 부식전위가 약 -272 mV(SCE) 정도이며, 약 400 mV(SCE) 에서 급격한 전류밀도의 증가를 보여준다. 즉 공식이 발생하였다. 부식전

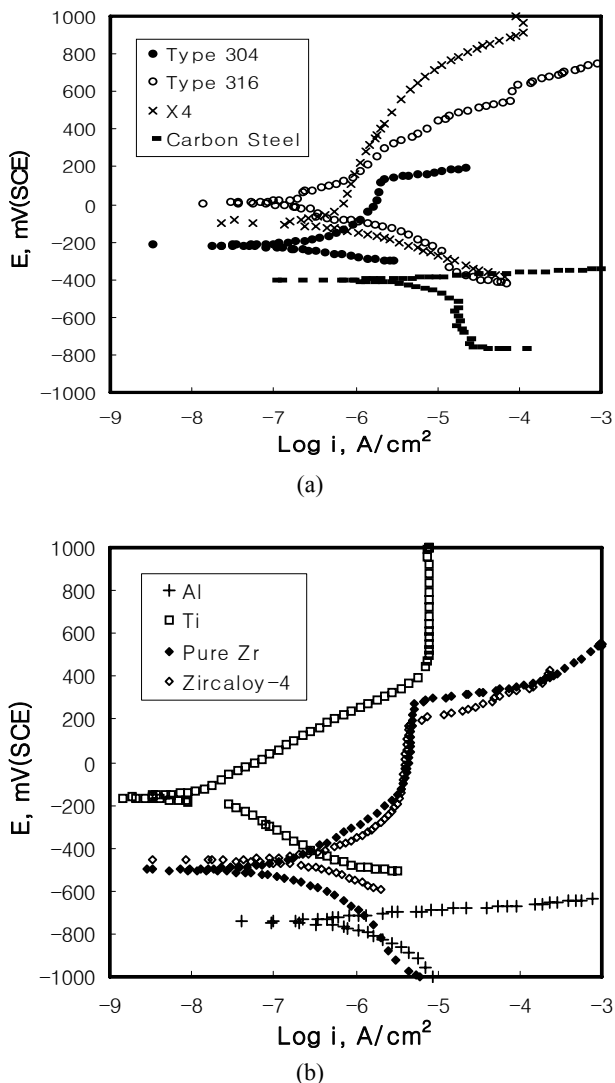


Fig. 1. Polarization curves of several metals in aerated 1% NaCl solution at room temperature; (a) ferrous alloys, (b) non-ferrous alloys

류밀도는 약 $0.163 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 상당히 작은 값을 나타낸다. Type 316의 경우는 Type 304와 거의 유사한 분극 거동을 나타내고 있다. 부식전위는 -283 mV(SCE) 정도이며, Type 304와 마찬가지로 약 400 mV(SCE) 에서 전류 밀도가 증가하는 경향을 나타낸다. 부식 전류밀도는 $0.209 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값으로 Type 304보다 약간 높았다. 시험 후 두 시편 모두 표면에 공식의 흔적을 발견할 수 있었다. GECM은 다른 금속재료에 비하여 항상 음극으로 작용하므로 음극분극곡선만을 나타내었으며, 전위가 금속재료에 비하여 귀함을 알 수 있다.

1% NaCl 수용액에서도 가장 좋은 내식성을 나타내었던 X4의 분극 거동을 살펴보면, 부식전위는 Type 304와

Type 316보다 약 100 mV 정도가 더 높은 약 -181 mV(SCE) 이며 부식전류밀도 또한 $0.098 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 가장 작은 값을 나타내었다. 부동태 전류밀도가 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 정도로서 매우 안정된 부동태를 형성시킨다. 실험 후 표면에는 부식이 발생한 흔적이 없었다. 탄소강의 경우 부식전위가 -660 mV(SCE) 로 상당히 낮으며, 1% NaCl 수용액에서보다 약 250 mV 가 낮아졌다. 1% NaCl 수용액에서의 분극 거동과 마찬가지로 전혀 부동태를 형성시키지 못하고 전류밀도가 급격히 증가하였으며, 부식전류밀도는 약 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 값을 보였다. 시험 후 시편의 표면에는 굉장히 심한 부식이 일어났음을 알 수 있었다.

그림 2(b)는 비철계 재료의 분극거동으로 Al의 경우 1% NaCl 수용액에서와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. 부동태를 형성시키지 못하고 급격한 전류밀도의 증가가 일어났으며 표면에는 심한 공식의 흔적을 발견할 수 있었다. 부식전위는 약 -774 mV(SCE) 정도로 1% NaCl에서보다 약 70 mV 정도가 낮아졌다. 부식전류밀도는 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도였다.

비철계 시편 중에서 내식성이 가장 우수했던 Ti는 3.5% NaCl 수용액에서도 내식성이 가장 우수하게 평가되었다. 부식전위는 약 -377 mV(SCE) 정도로 1% NaCl에서보다 약 200 mV 정도 낮아져 부식강도에 영향을 받음을 알 수 있다. 부식전류밀도는 $0.46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도이며, 약 전류밀도 $10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 정도에서 매우 안정된 부동태를 형성한다.

Pure Zr은 부식전위가 1% NaCl에서보다 약 80 mV 정도 낮은 -549 mV(SCE) 정도이며 부식전류밀도는 $0.32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도이다. 약 200 mV(SCE) 정도까지는 비교적 안정된 부동태 영역을 가지다가 그 이상에서는 급격한 전류밀도의 증가, 즉 공식이 발생하였다. Zircaloy-4의 경우는 부식전위가 약 -424 mV(SCE) 정도로서 1% NaCl 수용액에서와 비슷한 거동을 나타낸다. 그러나 부식전류밀도는 $0.103 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 더 커졌으며, 공식전위 또한 1% NaCl에서는 약 200 mV(SCE) 였으나 3.5% NaCl 수용액에서는 약 150 mV(SCE) 정도로 낮아졌다.

그림 3은 상온의 1% NaCl 수용액과 3.5% NaCl 수용액에서의 각종 금속에 대한 분극곡선으로부터 타펠외삽법으로 구한 부식속도이다. 그림 3(a)는 모든 시편의 부식속도로, 1% NaCl 용액에서 가장 큰 부식속도를 나타내는 금속재료는 탄소강으로서 0.0735 mm/year 이며, Al은 0.0262 mm/year 의 값을 가진다. 그림 3(b)는 탄소강과 Al을 제외한 나머지 시편의 부식속도를 나타낸 그래프로서, 1% NaCl 수용액에서 Ti는 0.0032 mm/year , Type 304는 0.0023 mm/year , Pure Zr은 0.0021 mm/year , Type 316은 0.0018 mm/year , Zircaloy-4는 0.0019 mm/year , 그리고 X4는 가장 작은 0.0004 mm/year 의 값을 가진다.

3.5% NaCl 용액에서 부식속도는 1% NaCl에서와 비슷한

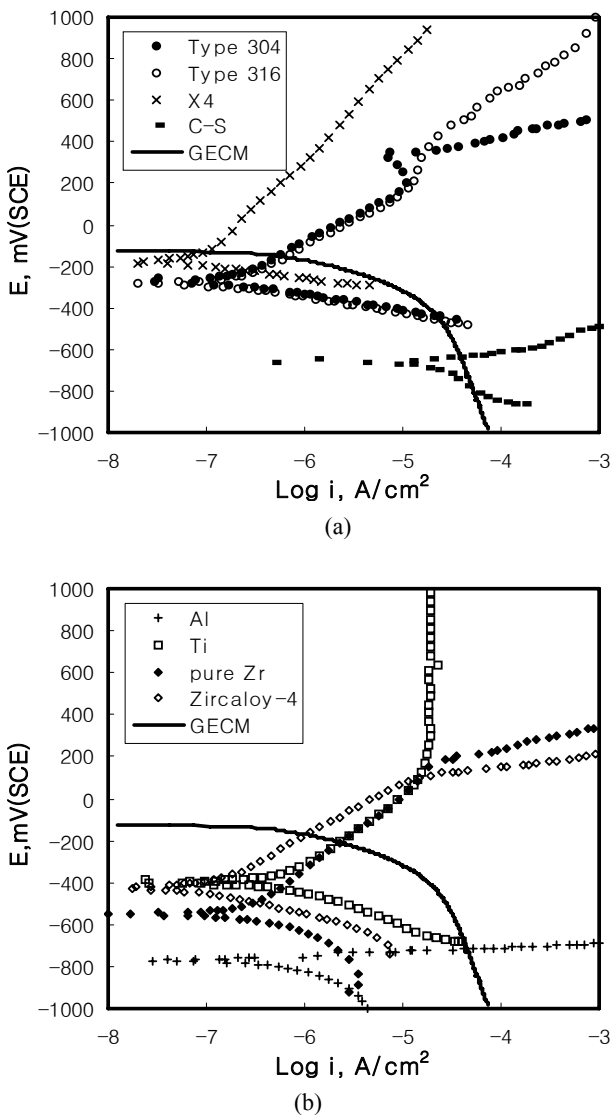


Fig. 2. Polarization curves of several metals in aerated 3.5% NaCl solution at room temperature; (a) ferrous alloys, (b) non-ferrous alloys

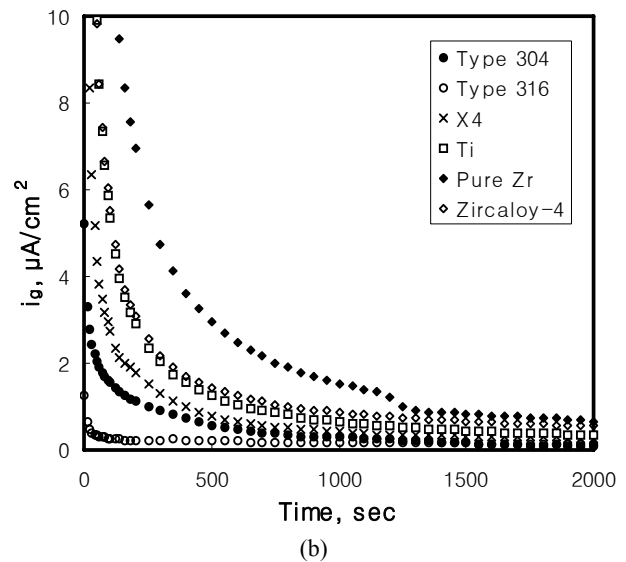
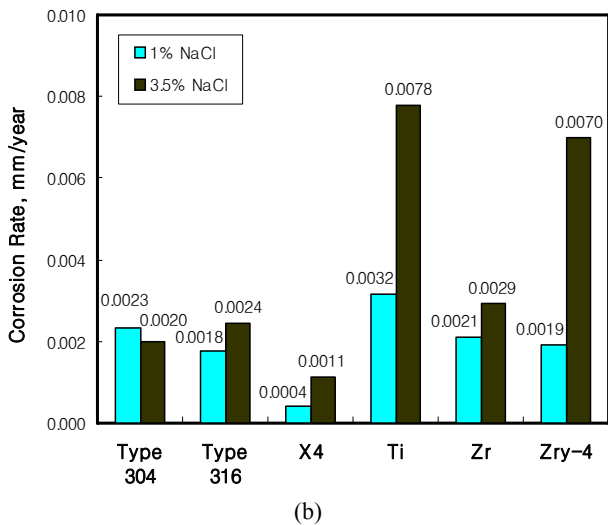
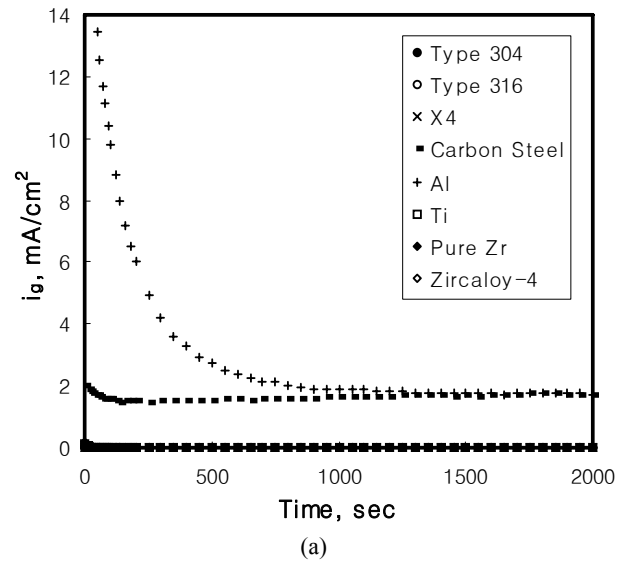
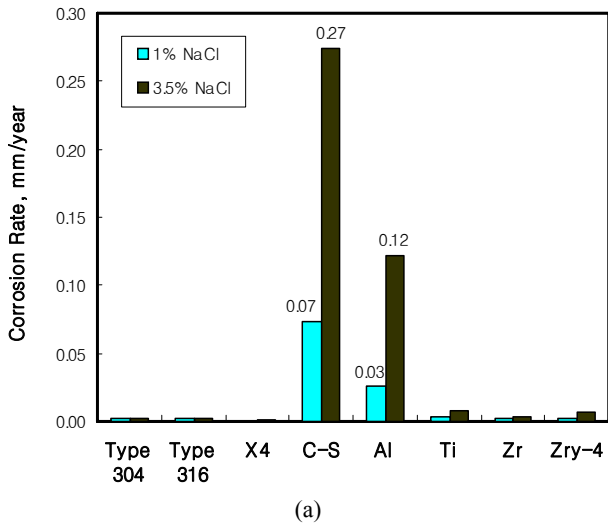


Fig. 3. Corrosion rate of several metals in aerated 1% NaCl and 3.5% NaCl obtained by Tafel test; (a) corrosion rate of all metals, (b) corrosion rate except carbon steel and aluminium

Fig. 4. Galvanic current density between graphite and several metals in aerated 1% NaCl solution at room temperature ; (a) all the galvanic couples, (b) galvanic couples except for carbon steel and aluminium

경향을 나타내며 Type 304를 제외한 나머지 시편의 부식 속도는 3.5% NaCl에서 증가하는 경향을 나타냈다. 즉 금속 시편의 부식속도는 NaCl의 농도에 영향을 받는다. 3.5% NaCl 용액에서 가장 큰 부식속도를 나타내는 금속 시편은 1% NaCl 수용액에서와 마찬가지로 탄소강이며 0.2756 mm/year의 속도를 나타내었으며, Al은 0.1221 mm/year, Ti는 0.0078, Zircaloy-4는 0.0070 mm/year, Pure Zr 이 0.0029 mm/year, Type 316이 0.0024 mm/year, Type 304가 0.002 mm/year, 마지막으로 X4가 0.0011 mm/year로서 가장 작은 값을 나타내었다. GECEM은 분극 곡선 상에 음극분극에 해당하는 데이터만을 표시하였다. 금속재료가 GECEM과 동일한 면적으로 갈바닉쌍을 형성하게 될 경우, GECEM의 음극분극곡선과 금속재료의 양극분극곡

선과의 교점에서 갈바닉 부식이 진행될 것이다.

3.2 Graphite와 금속 시편의 갈바닉 부식 시험

GECEM과 금속재료간의 갈바닉거동을 살펴보기에 앞서 GECEM을 형성하는 graphite와 금속재료 사이의 갈바닉부식의 특성을 살펴보았다. 그림 4는 1% NaCl 수용액 중에서 각종 금속재료와 갈바닉쌍을 이룬 뒤에 나타나는 갈바닉전류를 보여주고 있다. 그림 4(a)에서는 모든 금속재료의 갈바닉 부식 거동을 그래프에 나타내었다. 분극 거동에서 부동태를 전혀 형성시키지 못했던 Al은 초기 전류밀도가 수십

mA/cm²이 넘는 값을 가지며, 시간이 지남에 따라 전류밀도가 감소하기는 하나 3600초 일 때의 전류밀도가 약 1.6 mA/cm²으로 상대적으로 매우 높은 값을 보인다. 시험 후 Al의 표면은 많은 공식이 육안으로 확인되었다.

탄소강의 경우, 분극 거동에서 부동태를 형성시키지 못하였고 급격한 부식이 진행되었던 재료 중 하나로서 그림 4(a)의 갈바닉부식시험 초기 전류밀도 값은 Al보다 낮았다. 그러나 시간의 증가에 따라 Al과 비슷한 전류밀도를 보이다가 3600초 일 때의 갈바닉전류밀도가 약간 증가하는 추세를 나타내었다. 3600초가 지난 후 전류밀도는 1.7 mA/cm²으로 Al보다 조금 높았다. 시험이 끝난 후 시편의 표면에는 심한 부식으로 인해 부식생성물이 발생하였으며 Al에는 심한 공식이 일어난 반면, 탄소강은 표면 전체에서 균일하게 부식이 일어났다.

Al이나 탄소강과는 달리 다른 금속재료들의 전류밀도는 상대적으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 이 재료들의 갈바닉 부식 거동에서 전류밀도를 비교하기 위하여 Al과 탄소강을 제외한 나머지 금속재료들의 시간에 따른 전류밀도의 변화를 그림 4(b)에 나타내었다. 분극 거동에서 Al 다음으로 부식전위가 낮았던 Pure Zr의 전류밀도가 타 재료에 비해 가장 높게 나타났으며, 3600초가 지난 후 갈바닉전류밀도는 0.39 μ A/cm²의 값을 보였다. Zircaloy-4는 분극 거동에서 -447 mV(SCE)의 부식전위를 가지며 이는 Pure Zr 다음으로 부식전위가 낮은 재료이다. 갈바닉부식시험 초기 전류밀도의 값은 Ti와 비교하여 더 낮으나 시간이 지날수록 Zircaloy-4의 전류밀도가 Ti보다 높아졌다. 시험 후 갈바닉전류밀도는 0.38 μ A/cm² 정도였다. 두 재료 모두 시험 후 표면 상태는 양호하였다.

분극 거동에서 상당히 좋은 내식성을 나타내며 부식전위 또한 상대적으로 높은 값을 가졌던 X4의 경우 초기에는 Ti보다 낮은 전류밀도를 나타내었다. 그러나 시간이 경과하면서 두 재료의 갈바닉 부식 경향에는 큰 차이가 나타나지 않았으며, 3600초가 지났을 때의 갈바닉 전류밀도의 변화를 살펴보면 오히려 X4의 전위가 조금 더 높았다. X4의 갈바닉 전류밀도의 값은 0.23 μ A/cm² 이다. 시험 후 시편 표면에서의 부식 흔적은 발견할 수 없었다.

갈바닉 시험 시작 후 Ti의 전류밀도는 앞의 설명과 같이 Zircaloy-4나 X4보다 더 높게 나타났으나, 시간이 지나면서 전류밀도의 감소로 점차 안정화되었다. 시험 후 갈바닉전류밀도는 두 금속재료보다 더 낮았으며 그 값은 0.2 μ A/cm² 이었다.

Type 304와 Type 316은 다른 재료에 비해 갈바닉부식 시험 초기 전류밀도가 매우 낮으며, 시간이 지남에 따라 전류밀도는 감소하여 안정화된다. Type 304와 Type 316의 비교 시 초기 전류밀도는 Type 304가 Type 316보다 조금 더 높으나 3600초가 지난 갈바닉전류밀도는 Type 316보

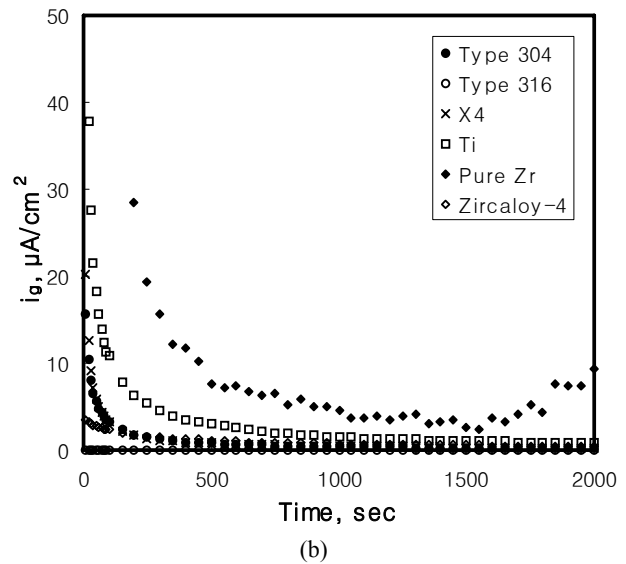
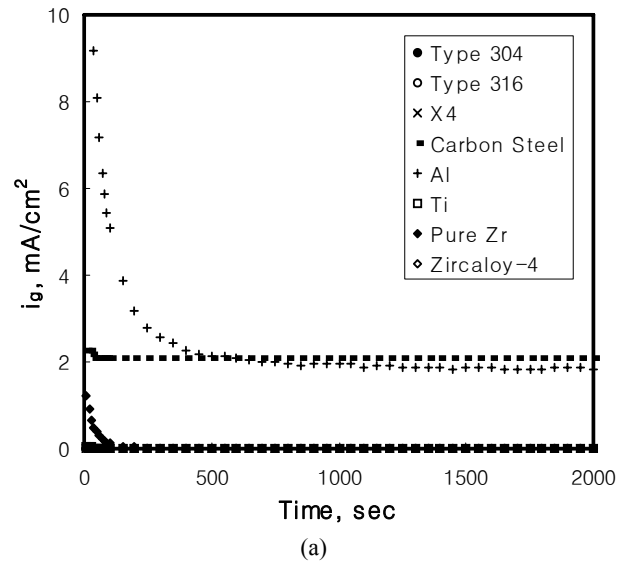


Fig. 5. Galvanic current density in aerated 3.5% NaCl solution at room temperature between graphite and several metals; (a) for all metals, (b) for except carbon steel and aluminium

다 낮게 나타났다. 시험 후 갈바닉전류밀도는 Type 316이 0.13 μ A/cm²이며 Type 304는 가장 낮은 값인 0.034 μ A/cm²이었다. 시험이 끝난 후 시편의 표면은 두 재료 모두 깨끗하였다.

그림 5는 갈바닉 시험 시 부식강도의 효과를 알아보기 위하여 상온 호기성의 3.5% NaCl 용액에서 시간에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 그림 5(a)에서 Al은 1% NaCl에서와 마찬가지로 초기에 수십 mA/cm² 정도의 높은 전류밀도를 가지며, 점차 전류밀도가 감소하여 1.84 mA/cm²의 갈바닉전류를 가진다. 탄소강도 전류밀도의 변화가 1% NaCl에서의 전류밀도 변화와 비슷한 거동을 나타낸다. 초기

에는 수 mV/cm^2 정도로 Al보다 훨씬 낮았지만, 시간이 지날수록 감소되던 전류밀도가 약 500초를 전후로 하여 미량씩 증가하는 경향을 나타낸다. 3600초가 지난 후 갈바닉전류밀도는 Al보다 더 높은 $2.11 mA/cm^2$ 으로 나타났다. 높은 전류밀도에 의해 탄소강은 시험 후 표면에 심한 균일부식이 일어났으며, Al은 많은 공식이 발생하였다.

탄소강과 Al을 제외한 전류밀도 변화 그래프를 그림 5(b)에 나타내었다. 1% NaCl 용액에서와 같이 3.5% NaCl 용액에서 전류밀도가 가장 높은 금속재료는 Pure Zr이었다. 초기 전류밀도가 약 $1 mA/cm^2$ 정도이며, 시간이 경과하면서 전류밀도가 감소하는 경향을 보이거나 다소 불안정한 상태였다. 1500초를 지나면서 전류밀도의 증가와 감소가 함께 이루어졌으며, 3600초일 때의 갈바닉전류밀도는 $6.85 \mu A/cm^2$

m/cm^2 이었다. 1% NaCl 용액에서의 갈바닉전류밀도 비하여 3.5% NaCl 용액에서의 갈바닉 전류밀도가 보다 크게 증가하였다. 그러나 갈바닉 시험 후 시험편의 표면 상태는 양호하였다.

Ti는 초기 전류밀도가 수십 $\mu A/cm^2$ 정도로 탄소강과 Al을 제외한 다른 금속재료 중에서 상대적으로 높다. 시간이 지날수록 전류밀도는 감소하여 안정화되기는 하나 3600초일 때의 갈바닉전류밀도는 $0.482 \mu A/cm^2$ 이었다. 1% NaCl 용액에서의 갈바닉전류밀도에 비해 그 값이 상당히 증가하였다.

Type 304와 Type 316은 1% NaCl 용액에서의 갈바닉 부식 거동과 비슷한 경향을 나타내었다. 다른 재료에 비해 초기 전류밀도가 낮으며 시간이 지남에 따라 전류밀도가 감소하며 안정화되었다. 3600초가 지났을 때 1% NaCl 용액에서는 Type 304보다 Type 316의 전류밀도가 조금 높은 값을 나타냈으나, 3.5% NaCl 용액에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 3600초에서의 Type 304와 Type 316의 갈바닉 전류밀도 값은 각각 $1.47 \times 10^{-7} A/cm^2$, $1.38 \times 10^{-7} A/cm^2$ 을 나타내었다.

그림 6은 100% Graphite와 금속 시편의 갈바닉 부식 시험 시 3600초에서의 갈바닉 전류의 변화를 금속별로 나타낸 그래프이다. (a)는 모든 재료의 갈바닉 전류의 변화를, (b)는 갈바닉 전류의 값이 큰 탄소강과 Al을 제외한 나머지 금속의 갈바닉 전류를 나타내었다. 탄소강과 Al의 경우 상대적으로 높은 갈바닉 전류의 값을 보였으며, 부식강도가 증가함에 따라 갈바닉 전류도 증가하였다. X4와 Zircalloy-4를 제외한 모든 금속 시편의 갈바닉 전류는 부식강도의 변화에 따라 증가하거나 비슷한 경향을 보인 반면 Pure Zr의 갈바닉 전류의 증가하는 변화 폭이 다른 시편에 비해 상당히 크게 나타났다.

그림 7은 갈바닉 시험 시 각 금속재료의 전위변화를 나타낸 것으로 (a)는 상온의 호기성 1% NaCl에서의 결과이며, (b)는 상온의 호기성 3.5% NaCl에서의 전위변화이다. 1% NaCl 수용액에서 알루미늄의 전위가 가장 낮으며, 탄소강, Zircalloy-4, Ti, Pure Zr, Type 316, X4, Type 304의 순서로 전위가 상승하고 있다. 3.5% NaCl 중에서의 전위 순서는 알루미늄이 가장 낮으며, 탄소강, Zircalloy-4, Pure Zr, Ti, Type 304, Type 316, X4, 의 순서로 전위가 상승하고 있다. 이 결과를 부식환경의 농도의 관점에서 보면, 농도변화에 의해서 전위가 높아지는 경우와 낮아지는 경우가 있으나 그 변화 폭이 크지 않다.

그림 8는 3.5% NaCl 수용액 중에서 갈바닉시험 후의 각 철계 금속재료의 표면을 관찰하여 광학현미경으로 촬영한 사진이다. Type 304와 Type 316, 그리고 초내식성 페라이트계 스테인리스강인 X4는 아무런 부식의 흔적이 발견되지 않았고 다만 시편 준비과정 중에 생성된 SiC paper의

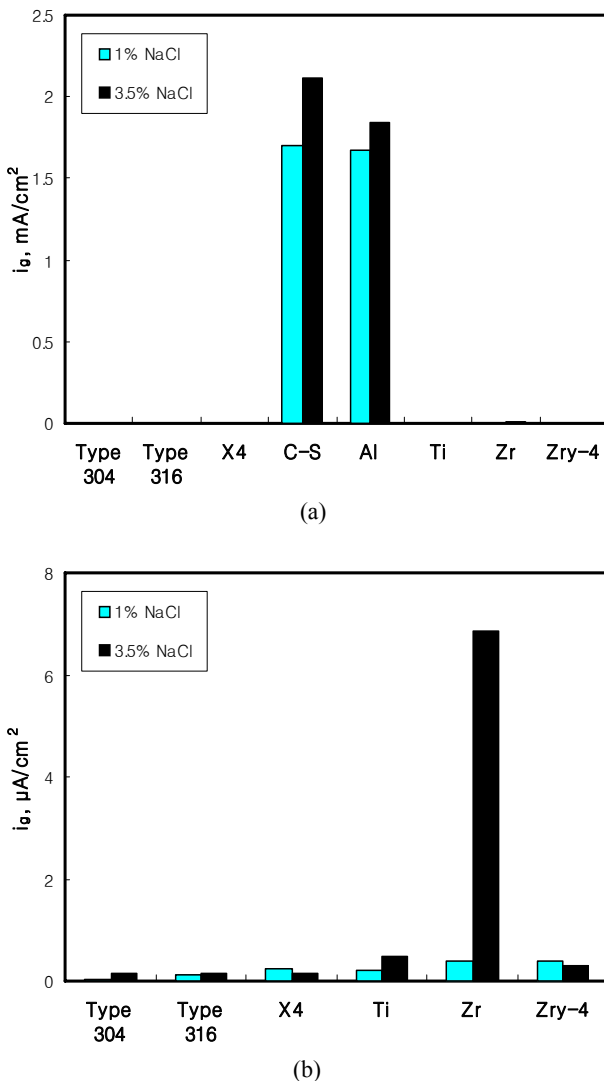


Fig. 6. Galvanic current density at 3,600 seconds in galvanic test between graphite and several metals; (a) for all metals, (b) for other metals except carbon steel and aluminium

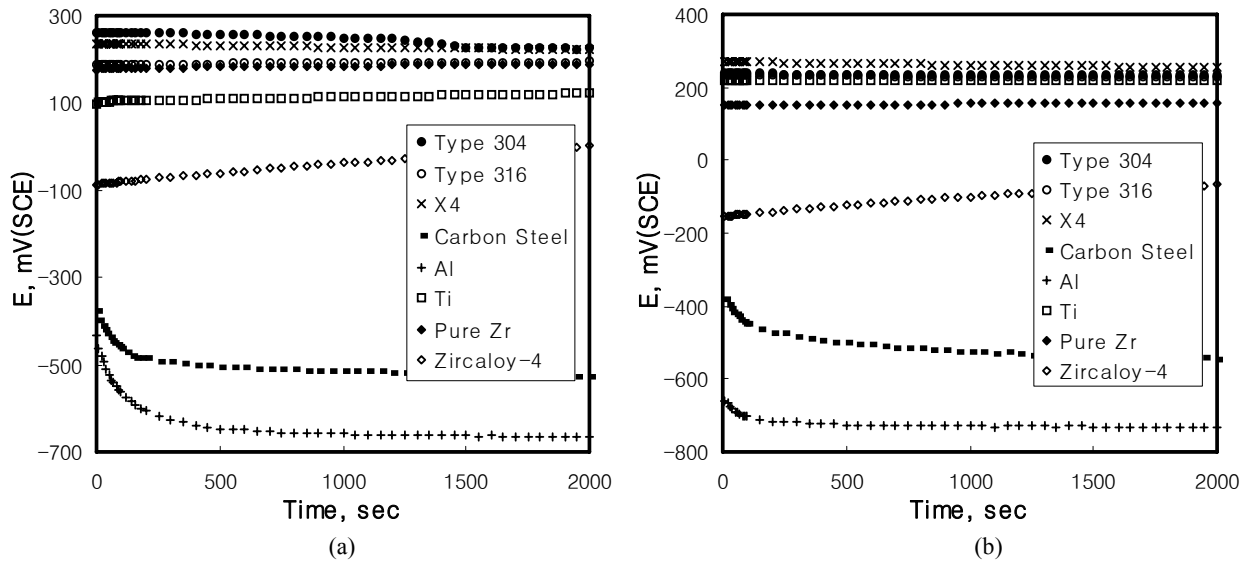


Fig. 7. Galvanic potential with time between graphite and several metals; (a) aerated 1% NaCl solution, (b) aerated 3.5% NaCl solution

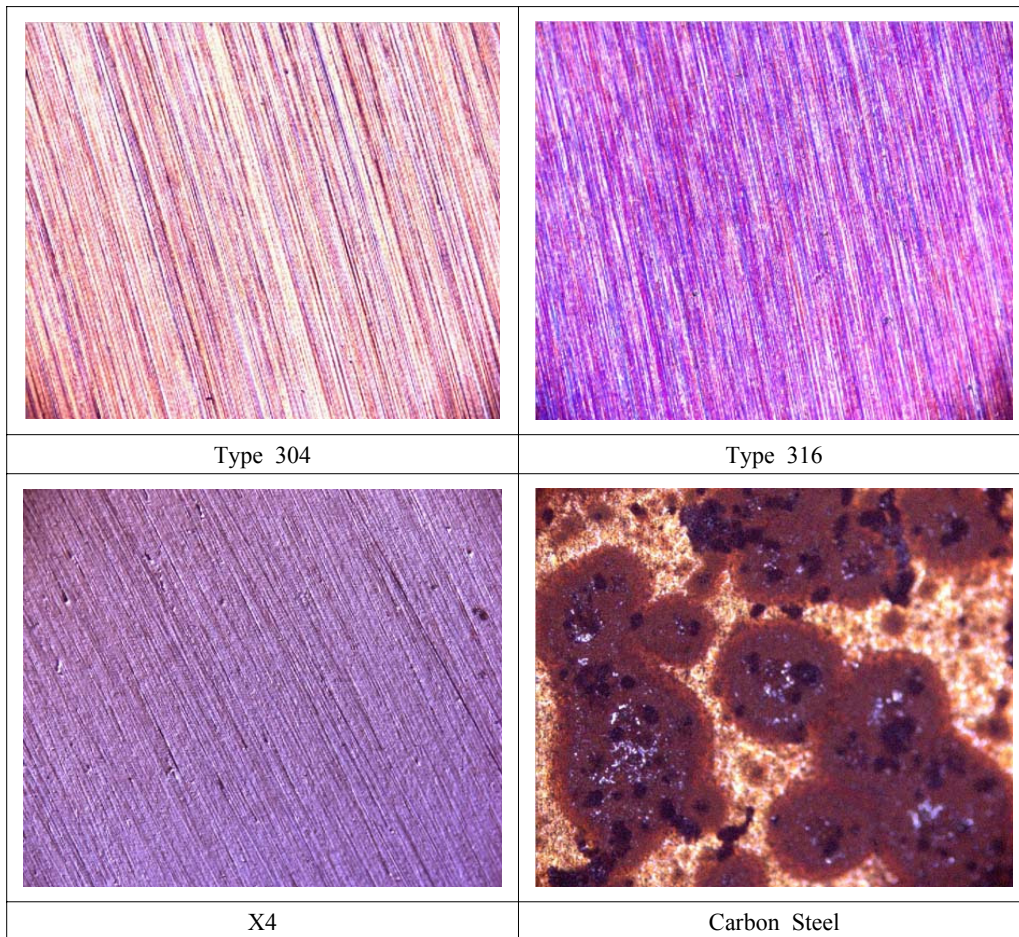


Fig. 8. Surface appearance after galvanic corrosion test in 3.5% NaCl between ferrous alloys and graphite

연마 흔적만이 관찰되었다. 그러나 탄소강의 경우에는 표면이 심하게 부식되어 있음을 알 수 있다.

그림 9는 3.5% NaCl 수용액 중에서 갈바닉시험 후의 각 비철계 금속재료의 표면을 관찰하여 광학현미경으로 촬영한 사진이다. 알루미늄은 공식이 심하게 발생되었으나 나머지 Ti, Pure Zr, Zircalloy-4에서는 아무런 부식의 흔적이 발견되지 않았고 다만 시편 준비과정 중에 생성된 SiC particle의 연마 흔적만이 관찰되었다.

3.3 GECEM과 금속 시편의 갈바닉 부식 시험

GECEM과 금속재료와의 갈바닉 부식의 특성을 알아보기 위해 상온 호기성의 3.5% NaCl 수용액에서 갈바닉 부식 시험을 행하였다. 100% Graphite와 금속 시편과의 농도에 대한 갈바닉 시험에서 1% NaCl 수용액에서보다 3.5% NaCl 수용액에서 더 심한 부식의 강도를 나타내었으므로 가속실험을 위해 3.5% NaCl 수용액에서 갈바닉 부식 시험을 행하였다. 또한 철계 및 비철계 금속재료 중 특정한 금속

재료를 선별하여 갈바닉 부식 특성을 살펴보았다. 사용된 금속재료는 316형 스테인리스강, 예민화한 316S 스테인리스강(Type 316S), 탄소강, Ti 및 Al이었다.

그림 10은 상온 호기성의 3.5% NaCl 수용액에서 GECEM과 금속 재료의 갈바닉 시험 결과 얻어진 시간과 전류밀도 사이의 관계 그래프이다. 그림 10(a)는 모든 금속 재료의 갈바닉 부식 거동을 나타낸 그래프로서, Al의 경우 수 mA/cm²으로 다른 금속 재료들 중에서 가장 높게 나타났다. 시간이 지남에 따라 갈바닉 전류의 값이 점차 감소하다가 0.1 mA/cm²의 범위 내에서 증가와 감소를 연속하는 조금 불안정한 경향을 나타낸다. 3600초가 지난 후 갈바닉 전류는 약 1.17 mA/cm²으로 매우 높은 값을 나타내었다. 또한 시험이 끝난 후 Al의 표면에 공식의 흔적이 남아있었다. 탄소강의 경우는 갈바닉 전위가 Al보다 낮기는 하나 다른 시편들에 비해 상당히 높은 값을 나타내었다. 3600초 일 때의 갈바닉 전류는 0.68 mA/cm²이다.

Al과 탄소강을 제외한 다른 금속 재료들은 갈바닉 전류가

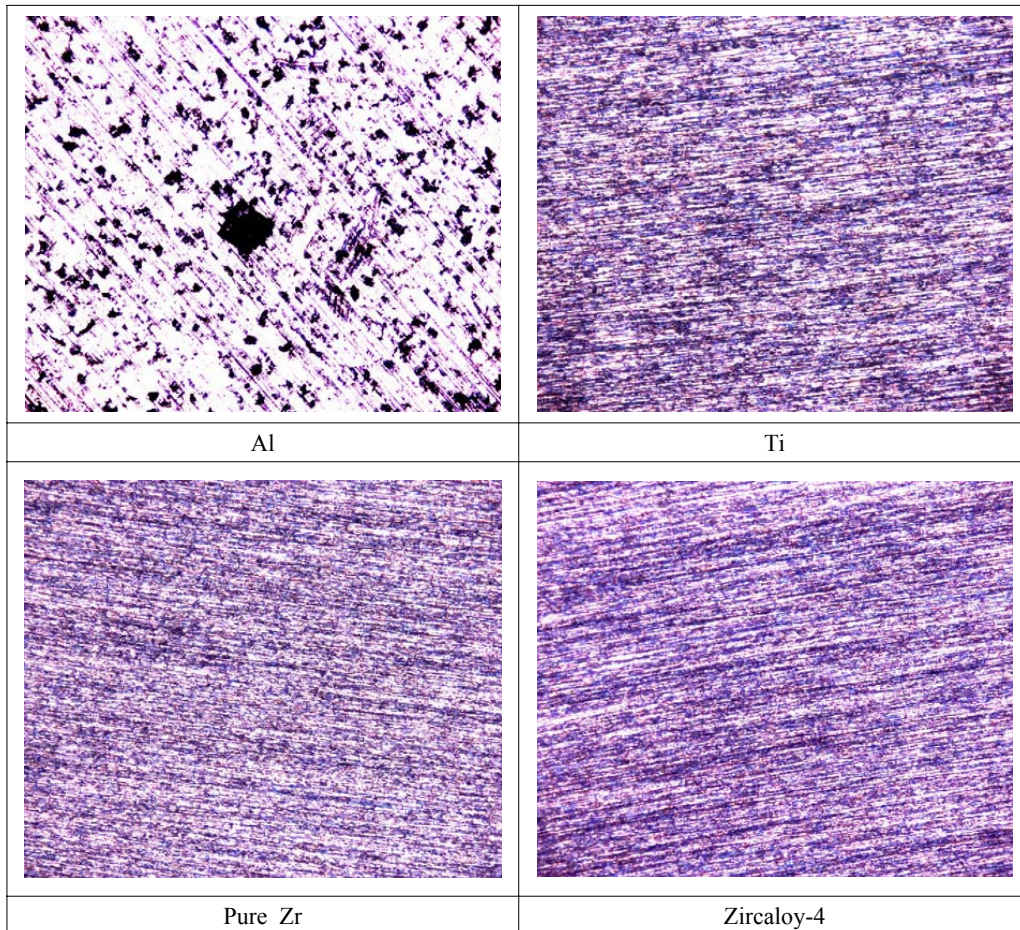


Fig. 9. Surface appearance after galvanic corrosion test in 3.5% NaCl between non-ferrous alloys and graphite

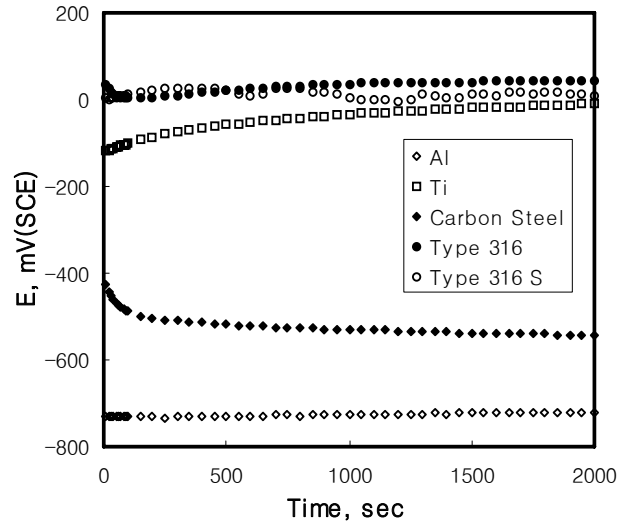
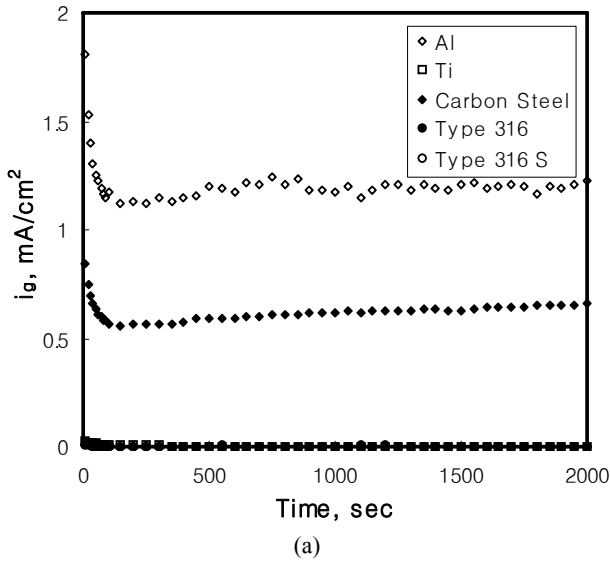


Fig. 11. Galvanic potential with time between GECM and several metals in aerated 3.5% NaCl solution

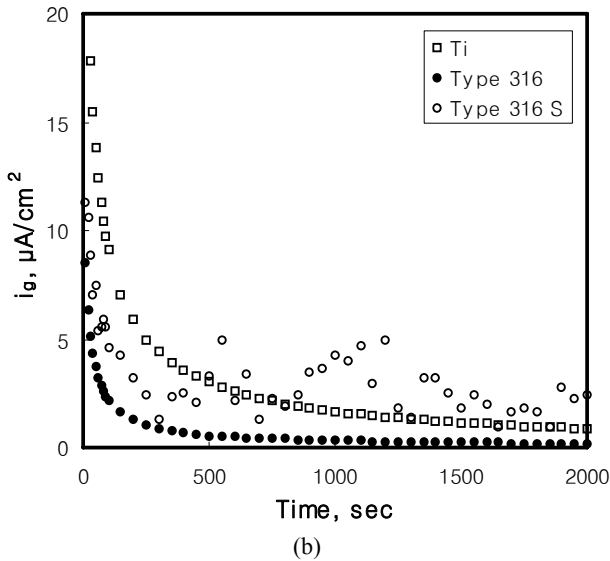


Fig. 10. Galvanic current density in aerated 3.5% NaCl solution at room temperature between GECM and several metals; (a) for all metals, (b) for except carbon steel and aluminium

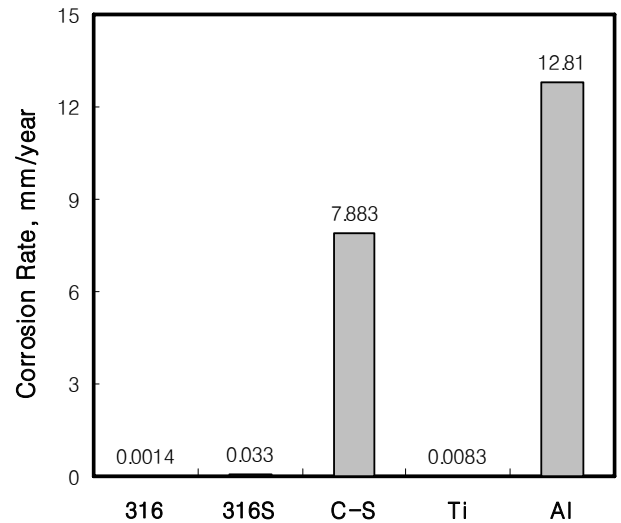


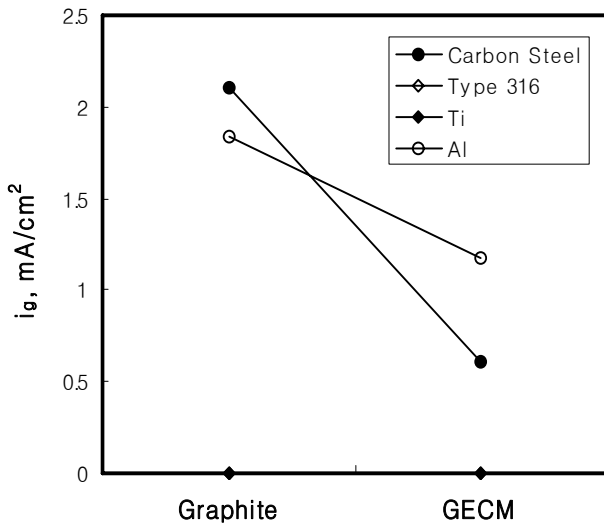
Fig. 12. Calculated corrosion rate using galvanic corrosion current at 3,600 seconds between GECM and several metals

매우 작다. 그림 10(b)는 갈바닉 전류의 값이 작은 Type 316, Type 316S, 그리고 Ti의 GECM에 대한 갈바닉 전류의 비교를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보이듯이 Type 316의 경우 가장 낮은 갈바닉 전류를 가지며 시간이 지남에 따라 매우 안정된 경향을 나타낸다. 3600초에서의 갈바닉 전류는 $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 굉장히 작았다. Ti의 경우는 갈바닉 부식의 경향은 Type 316과 비슷하나 전류밀도가 Type 316보다 약간 더 크게 나타났다. 시간이 지남에 따라 갈바닉 전류가 점차 안정화되며 3600초 일 때의 갈바닉 전류의 값은 $0.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다. 반면 예민화 시킨 시편인 Type 316S의 경우 초기 전류밀도는 Ti보다 낮았으나 시간

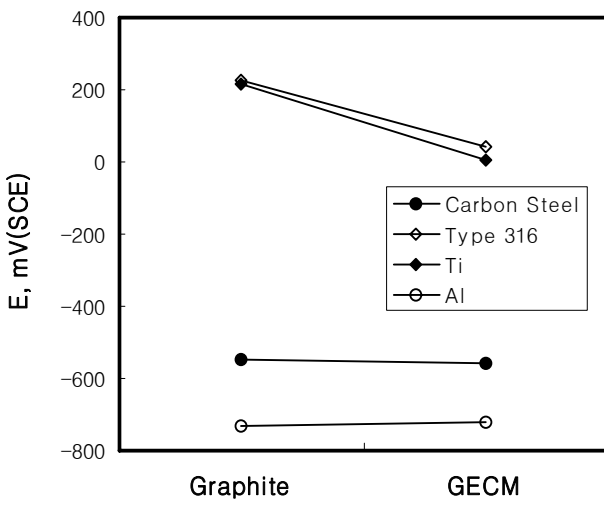
이 지남에 따른 전류밀도가 불안정하였으며 3600초에서의 갈바닉 전류도 $2.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 Ti 보다 더 높게 나타났다. 세 시편 모두 시험 후 표면에 부식의 흔적은 없었다.

그림 11는 상온 호기성의 3.5% NaCl 수용액에서 GECM과 금속 재료간의 갈바닉 부식 시험에서 시간에 따른 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 갈바닉 전류가 가장 높게 나타났던 Al의 경우는 약 -720 mV(SCE) 정도의 값으로 가장 낮은 갈바닉 전위를 가졌다. 탄소강도 다른 시편에 비해 상당히 낮은 갈바닉 전위를 나타내었으며, Type 316과 Type 316S, 그리고 Ti는 상대적으로 높은 전위 값을 보여준다.

그림 12은 GECM과 금속 재료의 갈바닉 부식 시험에서,



(a)



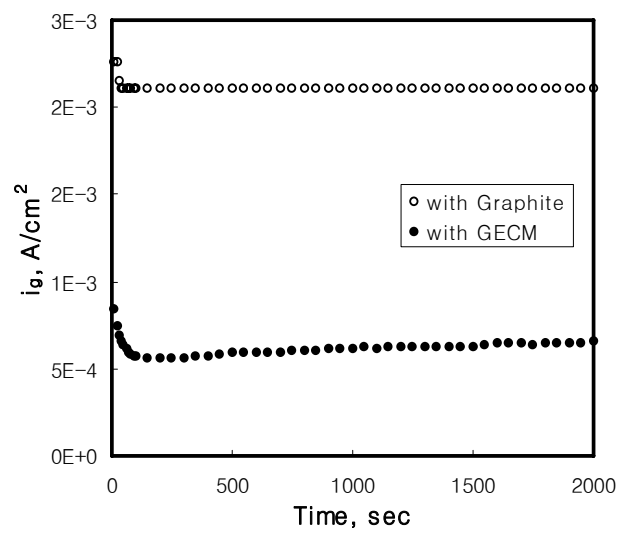
(b)

Fig. 13. Comparison of the effects of graphite and GECM on (a) galvanic current and (b) galvanic potential in aerated 3.5% NaCl solution

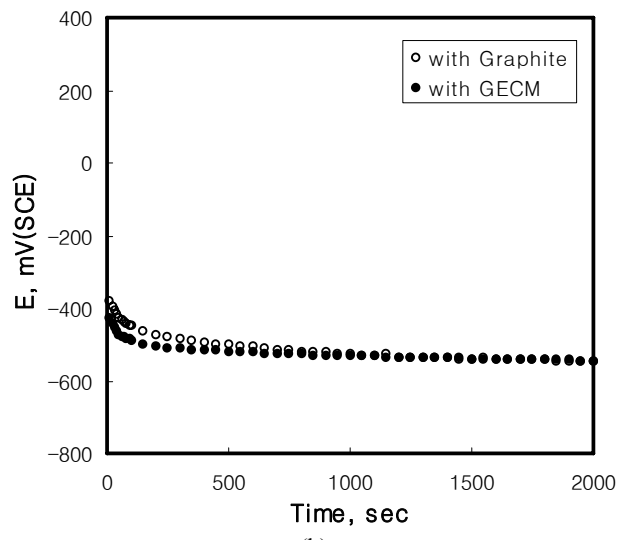
3600초에서 얻어진 갈바닉 전류밀도를 부식속도로 환산한 그래프이다. Al이 가장 큰 부식속도를 나타내었으며, Type 316의 부식속도가 가장 작게 나타났다. Type 316의 부식속도는 0.001385 mm/year 이었으며, Type 316S는 0.033 mm/year로 조금 높게 나타났다. Ti의 부식속도는 0.0083 mm/year이며, 탄소강은 7.883 mm/year, 그리고 Al의 부식속도는 12.81 mm/year이었다.

각각의 금속재료가 100% Graphite 및 GECM과 갈바닉 쌍을 형성하였을 때의 갈바닉부식 거동을 비교하였다. 그림 13 (a)는 상온 호기성의 3.5% NaCl 수용액에서 3600초에서의 100% Graphite 및 GECM과 금속재료와의 갈바닉 전류를 비교한 그래프이다. 전체적으로 100% Graphite와 금

속재료가 연결되었을 때보다 GECM과 금속재료가 갈바닉 쌍으로 연결되었을 때, 3600초에서의 갈바닉 전류가 더 작게 나타났음을 알 수 있다. 탄소강의 경우 그 변화 폭이 매우 컸으며, Al 또한 100% Graphite에서 보다 GECM에서의 갈바닉 전류가 크게 감소하였다. 그림 13(b)는 3600초에서 상온 호기성의 3.5% NaCl 수용액에서 100% Graphite 및 GECM과 각 금속 재료와의 갈바닉 전위를 비교한 그래프이다. 갈바닉 전위에서 가장 낮은 값을 나타내었던 Al의 경우 100% Graphite와 연결되었을 때 보다 GECM과의 갈바닉 전위가 조금 증가하였으며, 탄소강의 경우는 거의 비슷한 값을 나타내었다. Type 316과 Ti의 경우 100% Graphite와 갈바닉 쌍으로 연결되었을 때 보다 GECM과 연결되었을



(a)



(b)

Fig. 14. (a) Galvanic current and (b) galvanic potential between graphite/ GECM and carbon steel in 3.5% NaCl at room temperature

때 갈바닉 전위의 값이 감소하는 경향을 나타내었으며, 그 변화 폭은 매우 작다.

100% Graphite와 GECM을 음극으로 하였을 때, 상기와 같은 갈바닉 거동의 차이를 분석하기 위하여 동일한 금속재료에서 갈바닉 부식거동을 살펴보았다. 큰 변화를 보였던 탄소강과 Al 두 금속재료를 선별하여 비교하였으며, 그 결과를 그림 14 및 그림 15에 나타내었다. 그림 14는 100% Graphite와 GECM이 탄소강과 갈바닉 쌍을 이루었을 때의 갈바닉 전류와 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 100% Graphite와 연결되었을 때가 GECM과 연결되었을 때 보다 약 2.5 mA/cm^2 더 높은 값을 나타내었으며, 갈바닉 전위는 초기에는 GECM과 연결되었을 때가 조금 낮은 값을 나타내

었으나 시간이 지날수록 비슷한 값을 보였다. 그림 15은 100% Graphite 및 GECM과 Al의 갈바닉 부식 시험에서 갈바닉 전류와 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 갈바닉 전류는 GECM과 연결되었을 때가 훨씬 더 작은 값을 나타내었으며 시간이 지날수록 그 변화 폭이 조금 감소하는 경향을 보인다. 갈바닉 전위의 값은 두 시험에서 모두 비슷하지만 초기의 갈바닉 전위 값이 100% Graphite와 연결되었을 때가 조금 높게 나타났다. 그러나 시간이 경과하면서 전위가 비슷하다가 오히려 3600초에서는 GECM과 연결되었을 때의 갈바닉 전위가 조금 더 높았다.

100% Graphite와 GECM의 전도성 물질은 같은 소재인 graphite이다. 그러나 GECM의 경우 graphite fiber와 epoxy의 정확한 구분이 어려워 겉보기 면적으로 면적비를 계산하였기 때문에 실제 부식환경에 노출된 graphite와 금속재료간의 면적비는 100% GECM에 비해 작기 때문에 판단된다.

4. 결 론

1) 1% NaCl 및 3.5% NaCl 중에 금속재료가 단독으로 존재할 때의 부식전위를 살펴보면, Type 316 > X4 > Ti > Type 304 > 탄소강 > Zircaloy-4 > Pure Zr > Al 순으로 낮아지고 있다. 그러나 전체적인 분극특성은 초내식성 스테인리스강인 X4와 Ti의 내식성이 가장 좋게 평가되었으며, 탄소강과 Al의 경우 양극분극에 의해 급격히 부식이 진행되었다.

2) 다양한 금속재료와 GECM을 갈바닉 쌍으로 연결하고 갈바닉 부식특성을 평가한 결과, 탄소강과 Al의 경우 시간이 지남에 따라 갈바닉 전류가 증가하여 부식이 가속되나 스테인리스강과 Ti의 경우 갈바닉 전류는 감소하고 갈바닉 전위는 단독시험의 전위보다 크게 증가하였다. 이는 부동태피막의 형성으로 금속재료의 표면이 안정화되었기 때문이다.

3) 각각의 금속재료와 100% Graphite 및 GECM과의 갈바닉쌍의 효과는 100% Graphite와 금속 재료가 연결되었을 때보다 GECM과 금속재료가 갈바닉 쌍으로 연결되었을 때 더 작은 영향을 보인다. 이는 금속재료와 연결된 면적비는 비록 같지만 GECM의 노출 부위에 전도성을 지니는 재료인 graphite의 면적이 작기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

참 고 문 헌

1. M. G. Fontana and N. D. Greene, Corrosion Engineering, p. 330, 2nd ed., New York, McGraw-Hill, 1978.
2. 이학열, '금속부식공학', p. 90, 연경문화사, 1997.
3. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, p. 92, New York, Wiley and Sons, 1963.

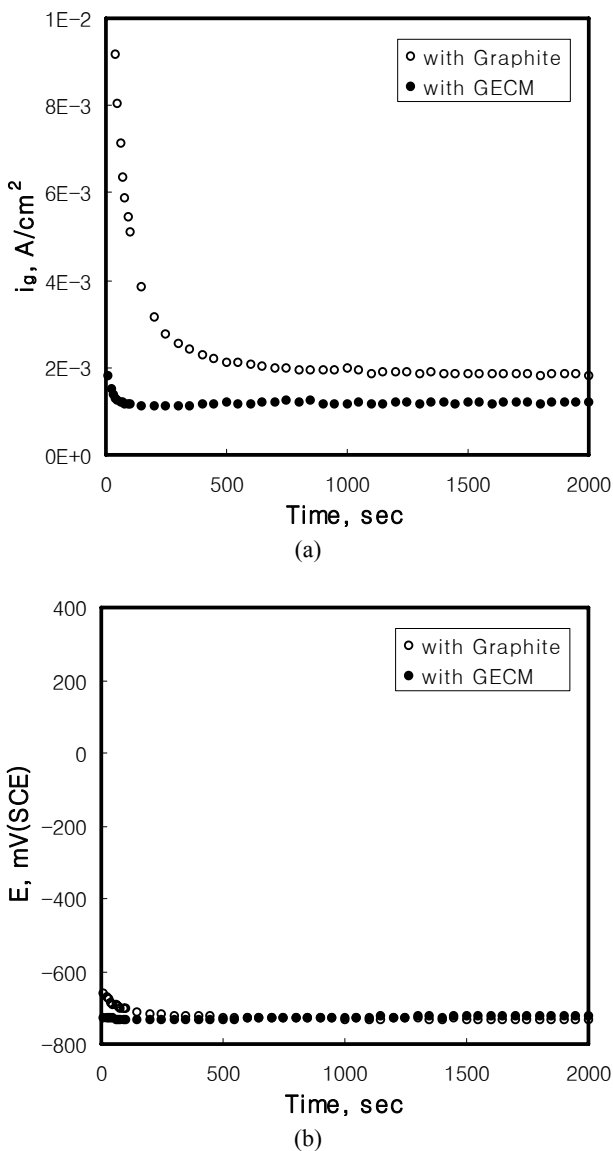


Fig. 15. (a) Galvanic current and (b) galvanic potential between graphite/ GECM and aluminium in 3.5% NaCl at room temperature

4. F. Mansfeld, D. H. Hengstenberg, J. V. Kenkel, *Corrosion*, **30**, 343 (1974).
5. F. Mansfeld, J. V. Kenkel, *Corrosion Science*, **15**, 183 (1975).
6. F. Fellucci, *Corrosion*, **47**, 808 (1991).
7. F. Fellucci, *Corrosion*, **48**, 281 (1992).
8. 이대길, 복합재료역학 및 가공론, 성안당, 1993.
9. T. J. Reinhart, "Composites" ASM International, p. 683, Ohio, (1987).
10. H. V. Gerlach, "Composite Motor Cases of Tactical Rockets", AIAA-88-3327.
11. A. K. Munjal, "Use of Fiber-Reinforced Composites in Rocket Motor Industry", p. 1, SAMPE Quarterly, January, 1986.
12. D. M. Aylor and J. N. Murray, "The Effect of a Seawater Environment on the Galvanic Corrosion Behavior of Graphite/Epoxy Composites Coupled to Metals", CDNSWC-SME-92-32, Carderock Division, Naval Surface Warfare Center, Bethesda, MD, (1992).
13. G. Mantong and X. Changgan, "Contact corrosion between carbon fiber reinforced composite materials and high-strength metals", NAIC-ID(RS)T-0413-95, National Air Intelligence Center(China), 1995.
14. S. D. Thompson, B. L. White, and J. A. Snide, "Accelerated Corrosion Testing of Graphite/Epoxy Composites and Aluminum Alloy Mechanically - Fastened Joints", AFWAL-TR-84-3115, 1985.
15. D. M. Aylor and J. N. Murray, "The Effect of a Seawater Environment on the Galvanic Corrosion Behavior of Graphite/Epoxy Composites Coupled to Metals", CDNSWC-SME-91/32, AD-A256 072, 1992.